

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-81844

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 L 53/02
// C 09 J 3/14

識別記号
LLY
JDJ

庁内整理番号
6944-4J
7038-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ブロック共重合体組成物

⑮ 特 願 昭62-238179

⑯ 出 願 昭62(1987)9月22日

⑰ 発 明 者 阪 上 俊 規 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑱ 発 明 者 板 越 昭 作 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑲ 発 明 者 外 山 靖 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑳ 発 明 者 宮 地 巧 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

ブロック共重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 一 般 式

$$[(A-B_1)\ell_1]_m-Y_1$$

(式中、Aは分子量が10,000~30,000の芳香族ビニル重合体ブロック、B₁は共役ジエン重合体ブロックであり、 ℓ_1 は1~3の整数、mは2~4の整数、Y₁は錫系カップリング剤以外のカップリング剤の残基を示す。)

で表わされるブロック共重合体20~60重量%、

(B) 一 般 式

$$[(A-B_2)\ell_2]_n-Y_2$$

(式中、Aは分子量が10,000~30,000の芳香族ビニル重合体ブロック、B₂は共役ジエン重合体ブロックであり、 ℓ_2 は1~3の整数、nは2~4の整数、Y₂は錫系カップリング剤の残基を示す。)

で表わされるブロック共重合体50~10重量%および

(C) 一 般 式

$$(A-B_3)\ell_3$$

(式中、Aは分子量が10,000~30,000の芳香族ビニル重合体ブロック、B₃は共役ジエン重合体ブロックであり、(B)成分の共役ジエン重合体ブロックB₂の分子量より1.2倍以上大きい共役ジエン重合体ブロック、 ℓ_3 は1~3の整数を示す。)

で表わされるブロック共重合体10~50重量%とからなるブロック共重合体組成物。

(2) ブロック共重合体組成物100重量部に対して、粘着付与剤を20~300重量部および軟化剤を0~200重量部配合させた特許請求の範囲第(1)項記載のブロック共重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は新規な芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体組成物に係り、特に粘着剤組成物な

どに有用な特定の構造を有する芳香族ビニル系ブロックと共役ジエンブロックとからなるブロック共重合体組成物に関する。

b. 従来の技術

一般に粘着剤は、クラフトテープなどの粘着テープ、ラベルその他の粘着シートなどの粘着層を形成するために用いられている。このような粘着剤としては、熱溶解させると適度の流動性を有し、したがって有機溶剤を用いずにそのまま基材に塗布して粘着層を形成し得るものが望まれている。

c. 発明が解決しようとする問題点

従来このような熱溶解型粘着剤としては、例えば特公昭50-56426号公報、特開昭54-33536号明細書に記載されるものなどが知られているが、これら従来の粘着剤は、粘着シートの粘着層に要求される重要な特性であるタックおよび保持力などのすべてを同時に十分有するものではなかった。

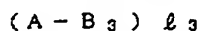
d. 問題点を解決するための手段

本発明は上記問題に鑑みて鋭意研究を重ねた結

(式中、Aは分子量が10,000~30,000の芳香族ビニル重合体ブロック、B₂は共役ジエン重合体ブロックであり、 ℓ_2 は1~3の整数、nは2~4の整数、Y₂は錫系カップリング剤の残基を示す。)

で表わされるブロック共重合体50~100重量%および

(C) 一般式



(式中、Aは分子量が10,000~30,000の芳香族ビニル重合体ブロック、B₃は共役ジエン重合体ブロックであり、前記(B)成分の共役ジエン重合体ブロックB₂の分子量より1.2倍以上大きい共役ジエン共重合体ブロック、 ℓ_3 は1~3の整数を示す。)

で表わされるブロック共重合体10~50重量%とからなるブロック共重合体組成物を提供するものである。

e. 発明の具体的説明

<構成成分>

果、特定構造のブロック共重合体を多官能の錫系カップリング剤と錫系以外のカップリング剤でカップリングしたものをを用いることにより、種々の特性において優れた熱溶解型粘着剤が得られることを見い出して完成されたものであって、粘着テープに適用されたときに、タック、粘着力および保持力のすべてにおいて優れた特性を有する熱溶解型の粘着剤として有用なブロック共重合体組成物を提供することにある。

すなわち、本発明は、

(1) (A) 一般式



(式中、Aは分子量が10,000~30,000の芳香族ビニル重合体ブロック、B₁は共役ジエン重合体ブロックであり、 ℓ_1 は1~3の整数、mは2~4の整数、Y₁は錫系カップリング剤以外のカップリング剤の残基を示す。)

で表わされるブロック共重合体20~60重量%、

(B) 一般式



本発明のブロック共重合体組成物を構成する構成成分としては次のものがある。

芳香族ビニル化合物

本発明において使用する芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレンなどが使用できる。このうちスチレンが好ましい。

共役ジエン化合物

また共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ビベリレンなどが使用できる。このうちイソプレンが好ましいものとして挙げられる。

錫系カップリング剤以外のカップリング剤

本発明において用いられる錫系カップリング剤以外のカップリング剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのジビニル芳香族化合物、ジクロロエタン、ジブromoエタン、メチレンクロライド、ジブromoメタン、ジクロロプロパン、ジブromoプロパンなどのジハロゲン化アルカ

ン、クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロプロパン、トリブロモプロパンなどのトリハロゲン化アルカン、安息香酸エステル、四塩化ケイ素、ジメチルジクロロケイ素、四プロモケイ素などのハロゲン化ケイ素化合物、CO、2-クロロプロペン、1-クロロ-1,3-ブタジエンなどを用いることができ、これらの中ではカップリング効率の点でハロゲン化ケイ素化合物が好ましい。

ハロゲン化ケイ素化合物としては、一般式



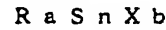
(式中、Rは水素原子または $C_n H_{2n+1}$ ($n=1\sim 20$ の整数、好ましくは $1\sim 8$ の整数)で表わされる炭化水素基、XはClまたはBrなどのハロゲン、pは $0\sim 2$ 、qは $2\sim 4$ の整数、好ましくは $p=q=2$ 。)

で表わされるものが好適であり、例えばジクロロシラン、モノメチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、モノエチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、モノブチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、モノヘキシルジクロロ

シラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジブロムシラン、モノメチルジブロムシラン、ジメチルジブロムシランなどが用いられる。

錫系カップリング剤

本発明において用いられる錫系カップリング剤の代表例としてはハロゲン化錫化合物が挙げられ、下記一般式



(式中、Rは水素原子または $C_n H_{2n+1}$ ($n=1\sim 20$ 、好ましくは $1\sim 8$ の整数)で表わされる炭化水素基XはClまたはBrなどのハロゲン、aは $0\sim 2$ 、bは $2\sim 4$ の整数。)

で表わされるものが好適であり、例えばジクロロスズ、モノメチルジクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、モノエチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、メチルトリクロロスズ、モノブチルジクロロスズ、ジブチルジブロムスズ、モノヘキシルジクロロスズ、テトラクロロスズなどが用いられる。

炭化水素溶媒

本発明のブロック共重合体の製造に用いられる炭化水素溶媒として、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、エチルベンゼン、キシレンおよびこれらとペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ブタンなどの混合物が用いられる。

有機リチウム化合物

重合開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、例えばn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、iso-ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウムなどがあり、モノマー100重量部当たり0.01~1.0重量部で用いられる。

<製法>

本発明のブロック共重合体組成物は、上記構成成分を用いて炭化水素溶媒中有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、各ブロック共重合体を製造することによって得られる。

〔(A)成分〕

A工程

(a) 芳香族ビニル化合物を重合して芳香族ビニル化合物重合体の分子量が10,000~30,000になるまで重合を行なう。芳香族ビニル化合物の分子量が1万未満では粘着剤として用いた場合、保持力が劣り、3万を超えるとタックが悪化する。

(b) 次に共役ジエン化合物を添加し重合させ、共役ジエン化合物の重合体の分子量が20,000~200,000、好ましくは50,000~150,000になるまで重合する。共役ジエンの分子量が2万未満ではタックが劣り、20万以上では保持力が劣る。

B工程

A工程の(a)および(b)を0~2回、好ましくは0回くり返し行なった後(すなわちA工程の後)ケイ素系化合物カップリング剤を加えて、A工程で生成した全芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体に該ハロゲン化ケイ素化合物をカップリングさせる。

〔(B)成分〕

A 工 程

(a) 芳香族ビニル化合物を重合して芳香族ビニル化合物の重合体の分子量が10,000~30,000になるまで重合を行なう。芳香族ビニル化合物の分子量が1万未満では粘着剤として用いた場合、保持力が劣り、3万を越えるとタックが悪化する。

(b) さらに共役ジエン化合物を加えてこの共役ジエン化合物の重合体の分子量が20,000~200,000、好ましくは50,000~150,000になるまで重合する。共役ジエンの分子量が20,000未満ではタックが劣り、200,000以上では保持力が劣る。

B 工 程

A工程の(a)および(b)を0~2回、好ましくは0回くり返して行なった後(すなわちA工程の後)、錫系カップリング剤を加えて、A工程で生成した全芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体に、該錫系カップリング剤をカップリングさせる。

プリング温度は一般に30~120℃である。

本発明の組成物は、上記各成分を組み合わせるにより得られる。

なお、上記(A)成分のカップリングを部分カップリングしたのち、さらに錫系カップリング剤で部分カップリングし、引き続いて共役ジエンを添加して重合を進めることによっても本発明の組成物を得ることができる。

<組 成 物>

このようにして製造されたブロック共重合体組成物は

(1) (A) 一般式



(式中、Aは分子量が10,000~30,000、好ましくは15,000~25,000の芳香族ビニル重合体ブロック、B₁は共役ジエン重合体ブロックであり、 ℓ_1 は1~3、好ましくは1の整数、mは2~4の整数、好ましくは2、Y₁は錫系カップリング剤以外のカップリング剤の残基を示す。)

[(C) 成分]

(a) 芳香族ビニル化合物を重合して芳香族ビニル化合物重合体の分子量が10,000~30,000になるまで重合を行なう。芳香族ビニル化合物の分子量が1万未満では粘着剤として用いた場合、保持力が劣り、3万を越えるとタックが悪化する。

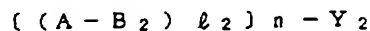
(b) さらに共役ジエン化合物を加えてこの共役ジエン化合物の分子量が30,000~300,000、好ましくは50,000~250,000になるまで重合を行なう。共役ジエンの分子量が30,000未満ではタックが劣り、300,000を越えると保持力が劣る。

さらに上記の(a)および(b)を0~2回、好ましくは0回くり返し行なう。

このような各工程の反応条件は通常行なわれる重合条件およびカップリング条件とによって行なわれ、等温重合法でも、断熱重合法でも製造することができる。また重合温度の範囲は一般に30~120℃で、好ましくは50~80℃で、カッ

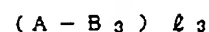
で表わされるブロック共重合体20~60重量%、好ましくは30~50重量%であり、20重量%未満では保持力が劣り、60重量%を越えるとタックと粘着力が劣る。

(B) 一般式



(式中、Aは分子量が10,000~30,000、好ましくは15,000~25,000の芳香族ビニル重合体ブロック、B₂は共役ジエン重合体ブロックであり、 ℓ_2 は1~3、好ましくは1の整数、好ましくは2~4の整数、好ましくは2、Y₂は錫系カップリング剤の残基を示す。)で表わされるブロック共重合体50~100重量%、好ましくは40~20重量%で、10重量%未満では粘着力が劣り、50重量%を越えるとタックと保持力が劣る。

(C) 一般式



(式中、Aは分子量が10,000~30,000、好ましくは15,000~25,000の

芳香族ビニル重合体ブロック、 B_3 は共役ジエン重合体ブロックであり、前記(B)成分の共役ジエン重合体ブロック B_2 の分子量より1.2倍以上大きい共役ジエン重合体ブロック、 B_3 は1~3、好ましくは1の整数を示す。)

で表わされるブロック共重合体10~50重量%、好ましくは20~40重量%であり、10重量%未満ではタックと粘着力が劣り、50重量%を越えると粘着力とポリマーの耐ブロッキング性に劣る。

上記ブロック共重合において、 B_3 の分子量は B_2 よりも1.2倍以上、好ましくは1.2~1.5倍、さらに好ましくは1.3~1.0倍、特に好ましくは1.5~8倍であるのが良い。1.2倍未満であるとタックと保持力のバランスが悪く、良好な粘着剤が得られない。また、(A)成分の B_1 の分子量/(B)成分の B_2 の分子量の比は、好ましくは 1 ± 0.4 、さらに好ましくは 1 ± 0.2 、特に好ましくは 1 ± 0.1 である。

(A) (B) (C) からなる本発明のブロック

らの粘着性付与剤は1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。粘着性付与剤の配合量は、一般に前記ブロック共重合体組成物100重量部に対して20~200重量部、好ましくは50~150重量部である。この粘着性付与剤の配合量が、上記の範囲外では適切なタックおよび保持力が十分でなくなるおそれがある。

これらの配合物をさらに軟化剤を配合することができ、この軟化剤としては、ナフテン系、パラフィン系、アロマ系のプロセスオイルなどを単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。軟化剤の配合量は、共重合体100重量部に対して0~200重量部、好ましくは20~120重量部である。軟化剤の配合量が200重量部を越える場合には、時間の経過と共に軟化剤が粘着表面に浸み出してきて好ましくない影響を与える。

また本発明の組成物を粘着剤に用いる場合には、有機酸を配合することが好ましい。

この有機酸としては、ステアリン酸、オレイン

共重合体組成物にはビニル芳香族化合物成分が5~40重量%、好ましくは10~30重量%、さらに好ましくは10~20重量%含有されており、芳香族ビニル化合物が5重量%未満では粘着付与剤成分と混合して用いた場合、保持力が劣るものとなり、40重量%を越えるとタックが劣るものとなる。

該ブロック共重合体組成物に粘着付与剤成分を混合して用いた場合は、タックと保持力が著しく優れた粘着剤となる。

<用 途>

本発明のブロック共重合体組成物を粘着剤として用いる場合は、粘着性付与剤が配合される。この粘着性付与剤としては、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成ポリテルペン系樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂などが用いられる。これらのうち特に、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂が好ましい。これ

酸、パルミチン酸等の脂肪族モノカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸類、安息香酸などの芳香族モノカルボン酸類、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、 α -ビマル酸、イソ- α -ビマル酸、デヒドロアビエチン酸、レボビマル酸等の樹脂酸類などが単独または2種以上の混合物として用いることができる。有機酸の配合量は、前記ブロック共重合体組成物100重量部に対し20重量部以下、好ましくは0.01~20重量部、さらに好ましくは0.1~15重量部、より好ましくは0.2~10重量部用いられる。この有機酸の配合量が上記範囲内であると、初期粘着力と粘着性保持力のバランスが優れた粘着剤が得られる。

さらに上記以外に必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、酸化チタン、シリカ、炭酸マグネシウム、カーボンブラックなどの無機充填剤、着色

剤などを添加してもよい。

さらに、本発明のブロック共重合体組成物と本発明以外の芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体（例えば、シェル化学製 KRATON D1107 および KRATON D1117、日本ゼオン製 QUINTAC 3420、QUINTAC 3420、QUINTAC 3435、シェル化学製 KRATON KX-85、旭化成製タフブレン A）、天然ゴム、SBR、IR、EPDMなどのゴムおよびPE、PP、EVAなどのプラスチックと混合してもよい。

以上の粘着剤組成物の各成分は、一般の槽式混合機、密閉式ニーダーなどで、120～180℃の加熱下において、必要な場合には窒素ガス雰囲気中で混合される。

このようにして得られる粘着剤組成物は、基材に塗布されることにより粘着層を形成するので、各種粘着テープ、ラベル類、各種軽量プラスチック成形品固定用裏糊、カーペット固定用裏糊などとして有効であり、さらに冷凍食品類や寒冷地で使用する粘着テープ、ラベルの粘着層形成材料と

して有効である。

そのほか本発明のブロック共重合体の用途は広範囲な領域にわたるが、その例を示すならば、船舶、容器などの射出成形品、玩具、家庭用品などのブロー成形品、パッキング、シート、プレートなどの圧搾成形品などに好適に使用することができる。さらに本発明のブロック共重合体はSBRやNBRなどの他のゴム、ポリスチレンなどのプラスチックなどに混合し、その物性を改変されるものにも用いられる。例えば、ゴム用途としてはクレープ用スポンジ、プラスチック用途として汎用ポリスチレンの耐衝撃性などの向上剤として利用される。さらに本発明のブロック共重合体はアスファルトに混合してアスファルトの耐寒性を改良するために利用される。

f. 実施例

以下に本発明の実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明の要旨を越えない限り、本発明が限定されるものではない。

なお各種測定は下記の方法によった。

タック：PSTC#6ローリングボールタック法
角度21.5°の傾斜板上を7/16"の径を有する鋼球をころがし、水平板上に貼ったテープサンプルの上で止まる距離を求める。ただし、10℃の環境温度で測定する場合、助走距離は15cmとした。

粘着力：JIS-Z-1522 180℃はく離試験

粘着テープサンプルを10mm幅に切りSUS304板に接着し、引張速度300mm/minではく離する。

保持力：JIS-Z-1524

粘着テープサンプルを15mm幅に切り、SUS304板に一定面積15mm×25mmで接着し、テープの一端に荷重1.2kgを吊り下げ、接着面がはがれて落下するまでの時間を求める。ただし、環境温度は40℃で行なった。

耐ブロッキング性：0.5phrのタルクをまぶしたクラムサンプル50gを100ccのピーカーに入れ、クラムサンプルに0.1kg/cm²の圧力をか

けて50℃で3日間静置する。その後クラムサンプルを取り出し、1mの高さから落下させ、次式により耐ブロッキング性を求めた。

$$\text{耐ブロッキング性} = \{50 - (\text{クラムが3個以上ブロックしたものの重量})\} / 50$$

結合スチレン量：赤外法により求めた。

分子量：GPCのピーク値より求めた。

実施例1

(A-B)₂-Y₁型ブロック共重合体の製造法

洗浄、乾燥した攪拌機およびジャケット付きのオートクレーブに、窒素雰囲気下でシクロヘキサン/n-ペンタン=9/1混合液1600gとテトラヒドロフラン0.12gを仕込んだ後、内部温度を60℃にした。

次にn-ブチルリチウム0.5gを含むヘキサン溶液を添加した後、さらにスチレン97gを添加して60分間重合を行なった。スチレンの重合転化率は100%であった。

次いでイソブレン303gを添加して60分間

重合を行なった。イソブレンの重合転化率は100%であった。

次にモノメチルジクロロシランを0.44g含むシクロヘキサン溶液を添加して20分間カップリング反応を行なった。

なお、重合中は、温度を常に70℃になるように調節した。

重合終了後、重合体溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した後、シクロヘキサン/n-ペンタンを加熱除去してブロック共重合体を得た。

(A-B₂)₂-Y₂型ブロック共重合体の製造法

モノメチルジクロロシラン0.44gの代わりにジ-n-ブチルジクロロシランを1.26gとした以外は、前記(A-B₁)₂-Y₁型ブロック共重合体と同様にして共重合体を得た。

(A-B₃)型ブロック共重合体の製造法

洗浄、乾燥した攪拌機およびジャケット付きのオートクレーブに、窒素雰囲気下でシクロヘキサ

ン/n-ペンタン=9/1混合液とテトラヒドロフラン0.12gを仕込んだ後、内部温度を60℃にした。

次にn-ブチルリチウム0.5gを含むヘキサン溶液を添加した後、さらにスチレン36.4gを添加して60分間重合を行なった。スチレンの重合転化率は100%であった。

次いでイソブレン363.6gを添加して60分間重合を行なった。イソブレンの重合転化率は100%であった。

なお、重合中は温度が常に70℃になるように調節した。

重合終了後、重合体溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した後、シクロヘキサン/n-ペンタンを加熱除去してブロック共重合体を得た。

このようにして得られた(A-B₁)₂-Y₁型ブロック共重合体と(A-B₂)₂-Y₂型ブロック共重合体および(A-B₃)型ブロック共重合体とを表-2に示す配合割合でブレンドし、

ブロック共重合体組成物を得た。評価結果を第2表に示す。

なお、第2表で用いた配合組成は次のとおりである。

ブロック共重合体組成物/脂肪族系石油樹脂(1)/ナフテン系プロセスオイル(2)/老化防止剤(3)=100/100/20/2

(1) エクソン化学製 エスコレッツ1310

(2) シェル興産製 SHELL FLEX371

(3) チバ・ガイギー製 イルガノックス1010
実施例2~7、比較例1~6

表-1に示した所定量のスチレン、イソブレン、ケイ素系カップリング剤および錫系カップリング剤を用いた以外は、実施例1と同様の処方によって重合した。評価結果を表-2に示す。

比較例 1

(A)成分が本発明の範囲未満であり、保持力が劣る。

比較例 2

(A)成分が本発明の範囲を越えており、タッ

クが劣る。

比較例 3

(B)成分が本発明の範囲未満であり、耐ブロッキング性が劣る。

比較例 4

(C)成分が本発明の範囲未満であり、タック、粘着力ともに劣る。

比較例 5

(A)成分のスチレン重合体のブロックの分子量が本発明の範囲未満であり、粘着力、保持力、耐ブロッキング性が劣る。

比較例 6

(A)成分のスチレン重合体のブロックの分子量が本発明の範囲を越えており、タックが劣る。

比較例 7

(C)成分のB₃/(B)成分のB₂の比が1.0と本発明の範囲未満であり、タック、粘着力ともに劣る。

g. 発明の効果

本発明のブロック共重合体組成物は耐ブロッキ

ング性に優れ、かつ粘着付与剤等を配合することによって、タック、粘着力および保持力に優れた粘着剤となるため、熱溶融型の粘着剤などに好適に使用できる。

表 - 1

	(A-B ₁) ₂ -Y ₁ 型ブロック共重合体				(A-B ₂) ₂ -Y ₂ 型ブロック共重合体				(A-B ₃)型ブロック共重合体	
	スチレン (g)	イソブレン (g)	カップリング剤		スチレン (g)	イソブレン (g)	カップリング剤		スチレン (g)	イソブレン (g)
			種 類	添加量 (g)			種 類	添加量 (g)		
実施例1	66.7	333.3	CH ₃ SiHCl ₂	0.44	66.7	333.3	(CH ₃ (CH ₂) ₃) ₂ SnCl ₂	1.26	36.4	363.6
2	66.7	333.3	"	0.44	66.7	333.3	"	1.26	36.4	363.6
3	66.7	333.3	"	0.44	66.7	333.3	"	1.26	36.4	363.6
4	66.7	333.3	"	0.44	66.7	333.3	"	1.26	36.4	363.6
5	66.7	333.3	"	0.44	66.7	333.3	"	1.26	36.4	363.6
6	52.2	347.8	"	0.44	52.2	347.8	"	1.26	27.9	372.1
7	85.0	315.0	"	0.44	85.0	315.0	"	1.26	47.6	352.4
8	88.9	311.1	"	0.44	88.9	311.1	"	1.26	34.8	365.2
9	88.9	311.1	"	0.44	88.9	311.1	"	1.26	21.6	378.4
比較例1	66.7	333.3	"	0.44	66.7	333.3	"	1.26	36.4	363.6
2	66.7	333.3	"	0.44	66.7	333.3	"	1.26	36.4	363.6
3	66.7	333.3	"	0.44	66.7	333.3	"	1.26	36.4	363.6
4	66.7	333.3	"	0.44	66.7	333.3	"	1.26	36.4	363.6
5	19.0	381.0	"	0.44	19.0	381.0	"	1.26	9.8	390.2
6	114.3	285.7	"	0.44	114.3	285.7	"	1.26	66.7	333.3
7	66.7	333.3	"	0.44	66.7	333.3	"	1.26	66.7	333.3

	ブ ロ ッ ク 共 重 合 体 組 成 物									物 性				
	〔(A-B ₁)〕 ₂ -Y ₁ 型ブロック共重合体			〔(A-B ₂)〕 ₂ -Y ₂ 型ブロック共重合体			〔(A-B ₃)〕型ブロック共重合体			結 合 スチレン (%)	タ ック (10℃) (cm)	粘 着 力 (25℃) (g/cm)	保 持 力 (40℃) (分)	ン耐ボ グブリ 性ロマ ッ キの
	スチレン重合体 (A) 分子量(10 ⁴)	イソブレン重合体 (B ₁) 分子量(10 ⁴)	配 合 料 合 (%)	スチレン重合体 (A) 分子量(10 ⁴)	イソブレン重合体 (B ₂) 分子量(10 ⁴)	配 合 料 合 (%)	スチレン重合体 (A) 分子量(10 ⁴)	イソブレン重合体 (B ₃) 分子量(10 ⁴)	配 合 料 合 (%)					
実施例1	2.0	10.0	25	2.0	10.0	35	2.0	20.0	40	13.8	8	970	98	0.85
2	2.0	10.0	40	2.0	10.0	30	2.0	20.0	30	14.4	10	950	110	0.90
3	2.0	10.0	55	2.0	10.0	20	2.0	20.0	25	14.8	11	910	120	0.95
4	2.0	10.0	40	2.0	10.0	15	2.0	20.0	45	13.3	8	970	100	0.85
5	2.0	10.0	40	2.0	10.0	45	2.0	20.0	15	15.6	12	900	104	0.97
6	1.5	10.0	40	1.5	10.0	30	1.5	20.0	30	11.2	7	900	90	0.88
7	2.7	10.0	40	2.7	10.0	30	2.7	20.0	30	13.5	13	920	130	0.93
8	2.0	7.0	40	2.0	7.0	30	2.0	21.0	30	13.2	11	920	115	0.95
9	2.0	7.0	40	2.0	7.0	30	2.0	35.0	30	17.3	10	890	112	0.98
比較例1	2.0	10.0	10	2.0	10.0	45	2.0	20.0	45	13.3	8	960	20	0.85
2	2.0	10.0	70	2.0	10.0	15	2.0	20.0	15	13.8	18	750	115	0.95
3	2.0	10.0	40	2.0	10.0	5	2.0	20.0	55	12.5	8	710	105	0.50
4	2.0	10.0	40	2.0	10.0	55	2.0	20.0	5	13.3	18	730	85	0.97
5	0.5	10.0	40	0.5	10.0	30	0.5	20.0	30	4.1	2	380	5	0.10
6	4.0	10.0	40	4.0	10.0	30	4.0	20.0	30	25.0	225	910	180	0.98
7	2.0	10.0	40	2.0	10.0	30	2.0	10.0	30	14.7	18	740	82	0.88

配合比率：ブロック共重合体組成物/脂肪酸系石油樹脂/ナフテン系プロセスオイル/老化防止剤=100/100/20/2

① エクソン化学製 エスコレッツ1310
 ② シェル興産製 SHELL PLEX371
 ③ テバ・ガイギー製 イルガノックス1010